

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-211969

(43)Date of publication of application : 02.08.1994

(51)Int.Cl. C08G 59/66
C08G 59/18

(21)Application number : 05-227851 (71)Applicant : AJINOMOTO CO INC

(22)Date of filing : 23.08.1993 (72)Inventor : SAKATA HIROYUKI
YOKOTA TADAHIKO
MORI KENICHI
HIRAI KIYOMIKI
TAKEUCHI KOJI

(30)Priority

Priority number : 04284300 Priority date : 22.10.1992 Priority country : JP

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an epoxy resin compsn. which is excellent in curability, has a long pot life, and is suitable for an adhesive, etc., by mixing an epoxy resin with a polythiol compd. and an amine adduct latent cure accelerator of a solid dispersion type.

CONSTITUTION: This epoxy resin compsn. is prep'd. by mixing an epoxy resin having at least two epoxy groups in the molecule (e.g. a bisphenol A epoxy resin) with a polythiol compd. having at least two thiol groups in the molecule (e.g. ethylene glycol dithioglycolate) and an amine adduct latent cure accelerator of a solid dispersion type. The accelerator is a solid insol. in the epoxy resin at room temp., becoming sol. by heating to act as an accelerator, and is produced by reacting an epoxy compd. (e.g. glycidyl methacrylate) with an amine compd. (e.g. diethylenetriamine).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3367531

[Date of registration] 08.11.2002

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-211969

(43)公開日 平成6年(1994)8月2日

| | | | | |
|--------------------------|------|----------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 08 G 59/66 | NJK | 8416-4 J | | |
| 59/18 | NKK | 8416-4 J | | |

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 7 頁)

| | | | |
|-------------|-----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平5-227851 | (71)出願人 | 000000066 味の素株式会社 東京都中央区京橋1丁目15番1号 |
| (22)出願日 | 平成5年(1993)8月23日 | (72)発明者 | 阪田 雄之 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の 素株式会社中央研究所内 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平4-284300 | (72)発明者 | 横田 忠彦 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の 素株式会社中央研究所内 |
| (32)優先日 | 平4(1992)10月22日 | (72)発明者 | 森 健一 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の 素株式会社中央研究所内 |
| (33)優先権主張国 | 日本 (JP) | (74)代理人 | 弁理士 中本 宏 (外3名) |
| | | | 最終頁に続く |

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 (1) 分子内にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂、(2) 分子内にチオール基を2箇以上有するポリチオール化合物、及び(3) 固体分散型アミンアダクト系潜在性硬化促進剤を含有するエポキシ樹脂組成物。

【効果】 可成時間が長く、かつ硬化性に優れたポリチオール系エポキシ樹脂組成物の提供が可能となる。接着剤、シーリング剤、注型等の用途に適している。

(2)

特開平6-211969

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 分子内にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂、(2) 分子内にチオール基を2個以上有するポリチオール化合物、及び(3) 固体分散型アミンアダクト系潜在性硬化促進剤を含有するエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載のエポキシ樹脂組成物に、イソシアネート基含有化合物をエポキシ樹脂100重量部に対して0.1~20重量部添加することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は請求項2記載のエポキシ樹脂組成物を加熱することによって得られるエポキシ樹脂硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、比較的低い加熱温度で速やかに硬化し、強い接着強度が得られ、かつ可使時間が長いため、作業性が良好であるポリチオール系エポキシ樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 硬化剤としてポリチオール、硬化促進剤として液状の3級アミン類を用いたエポキシ樹脂組成物は、-20°C~1°Cでも硬化可能な低温速硬化型のエポキシ樹脂組成物として知られ、接着剤、シーリング剤、注型等幅広く用いられている。

【0003】 しかしながら、このようなエポキシ樹脂組成物は、そのポットライフが通常混合後数秒から数分と非常に短く、混合、脱泡、塗布作業に十分な時間がとれないという欠点があった。また、作業者はその都度組成物を調製しなければならないため作業性が悪く、余った組成物を保存しておくことができないため廃棄しなければならず、資源の節約、環境問題の点からも好ましくなかった。

【0004】 そこで、十分な可使時間を有し、作業性の改善されたポリチオール系エポキシ樹脂組成物の開発が切望されていた。しかしながら、一般にエポキシ樹脂に市販のチオール化合物を混合したものは、保存安定性が悪く、チオール硬化剤を用いたエポキシ樹脂組成物の可使時間を延ばすこととは困難であった。

【0005】 このような問題点を解決する方法として、酸無水物やメルカブト有機酸を硬化促進剤として添加し、可使時間を延長する方法が検討されている(特開昭61-159417号公報)が、まだ十分に満足できるものとはいえないかった。

【0006】 一方、ポリオールとメルカブト有機酸のエステル化反応によって得られるチオール化合物をエポキシ樹脂の硬化剤として用いた例が、特公昭41-7236号、特公昭42-26535号、特公昭47-32319号、特開昭46-732号、特公昭60-21648号の各公報に記載されているが、これらのエポキシ樹

脂組成物において用いられている硬化促進剤は、液状のアミン類等である。そして、これらの液状のアミン類等を用いた組成物は可使時間が数分から数十分と非常に短く、作業上大きな欠点を有するものであった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、十分な可使時間を有し、かつ比較的低い加熱温度で速やかに硬化し、強い接着強度を有するポリチオール系エポキシ樹脂組成物を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、硬化剤として分子内にチオール基を2個以上有するポリチオール化合物を用い、硬化促進剤として固体分散型アミンアダクト系潜在性硬化促進剤を用いることにより、十分な可使時間を有し、かつ比較的低温で速やかに硬化し、更に強い接着強度を有するポリチオール系エポキシ樹脂組成物が得られることを見いだし、本発明を完成した。

【0009】 即ち、本発明は、(1) 分子内にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂、(2) 分子内にチオール基を2個以上有するポリチオール化合物、及び(3) 固体分散型アミンアダクト系潜在性硬化促進剤を含有するエポキシ樹脂組成物に関するものである。

【0010】 本発明に用いられるエポキシ樹脂は、平均して1分子当たり2個以上のエポキシ基を有するものであればよい。例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、カテコール、レゾルシノール等の多価フェノール、グリセリンやポリエチレングリコール等の多価アルコールとエピクロルヒドリンを反応させ得られるポリグリシルエーテル: p-ヒドロキシ安息香酸、β-ヒドロキシナフトエ酸のようなヒドロキシカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるグリシルエーテルエスチル; フタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシルエスチル; さらにはエポキシ化フェノールノボラック樹脂、エポキシ化ケレゾールノボラック樹脂、エポキシ化ポリオレフィン、環式脂防族エポキシ樹脂、その他ウレタン変性エポキシ樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0011】 本発明に用いられるポリチオール化合物としては、例えばトリメチロールプロパン トリス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトール テトラキス(チオグリコレート)、エチレングリコール ジチオグリコレート、トリメチロールプロパン トリス(β-チオブロビオネット)、ペンタエリスリトール テトラキス(β-チオブロビオネット)、ジペンタエリスリトール ポリ(β-チオブロビオネット)等のポリオールとメルカブト有機酸のエステル化反応によって得られるチオール化合物のように、製造上複数物質の使用を必要としない、分子内にチオール基を2個以上有するチオ

(3)

特開平6-211969

3

ル化合物がある。

【0012】同様に、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,10-デカンジオール等のアルキルポリチオール化合物；末端チオール基含有ポリエーテル；末端チオール基含有ポリチオエーテル；エポキシ化合物と硫化水素との反応によって得られるチオール化合物；ポリチオール化合物とエポキシ化合物との反応によって得られる末端チオール基を有するチオール化合物等のようにその製造工程上反応触媒として、塩基性物質を使用するものにあっては、脱アルカリ処理を行い、アルカリ金属イオン濃度を50 ppm以下とした分子内にチオール基を2個以上有するチオール化合物が使用できる。

【0013】反応触媒として塩基性物質を使用して製造されたポリチオール化合物の脱アルカリ処理方法としては、例えば処理を行うポリチオール化合物をアセトン、メタノールなどの有機溶媒に溶解し、希塩酸、希硫酸等の酸を加えることにより中和した後、抽出・洗浄後により脱塩する方法やイオン交換樹脂を用いて吸着する方法、蒸留により精製する方法等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0014】本発明に用いられる固体分散型アミンアダクト系潜在性硬化促進剤とは、室温ではエポキシ樹脂に不溶性の固体で、加熱することにより可溶化し促進剤として機能する。アミン化合物とエポキシ化合物の反応生成物であり、これらの反応生成物の表面をイソシアネート化合物や酸性化合物で処理したもの等も含まれる。

【0015】本発明に用いられる潜在性硬化促進剤の製造原料として用いられるエポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、カテコール、レゾルシノール等の多価フェノール又はグリセリンやポリエチレンジリコールのような多価アルコールとエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシルエーテル、p-ヒドロキシ安息香酸、β-ヒドロキシナフトエ酸のようなヒドロキカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるグリシジルエーテルエステル、フタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシルエステル、4,4'-ジアミノジフェニルメタンやm-アミノフェノールなどとエピクロルヒドリンを反応させて得られるグリシジルアミン化合物。さらには、エポキシ化フェノールノボラック樹脂、エポキシ化ポリオレフィン等の多官能性エポキシ化合物や、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート等の单官能性エポキシ化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0016】本発明に用いられる潜在性硬化促進剤の製造原料として用いられるアミン化合物は、エポキシ基と付加反応しうる活性水素を分子内に1個以上有し、かつ

4

1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基のなかから選ばれた置換基を少なくとも分子内に1個以上有するものであれば良い。このような、アミン化合物の例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、n-プロピルアミン、2-ヒドロキシエチルアミノプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンのような脂肪族アミン類、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2-メチルアニリン等の芳香族アミン化合物、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾリン、2,4-ジメチルイミダゾリン、ビペリシン、ビペラシンのような窒素含有複素環化合物等が挙げられる。

【0017】また、これらの化合物のなかで特に分子内に3級アミノ基を有する化合物は、優れた硬化促進剤を有する潜在性硬化促進剤を与える原料であり、そのような化合物の例としては、例えば、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジ-ブロピルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジエチルアミノエチルアミン、N-メチルビペラシン等のようなアミン化合物や、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フエニルイミダゾール等のイミダゾール化合物等のような、分子内に3級アミノ基を有する1級もしくは2級アミン類や、2-ジメチルアミノエタノール、1-メチル-2-ジメチルアミノエタノール、1-フェノキシメチル-2-ジメチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、1-ブトキシメチル-2-ジメチルアミノエタノール、1-(2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル)-2-フェニルイミダゾリン、1-(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル)-2-メチルイミダゾリン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、N-β-ヒドロキシエチルホルモリン、2-ジメチルアミノエタンチオール、2-メルカブトビリジン、2-メルカブトベンゾイミダゾール、2-メルカブトベンゾチアゾール、4-メルカブトビリジン、N,N-ジメチルアミノ安息香酸、N,N-ジメチルグリシン、ニコチン酸、イソニコチン酸、ビコリン酸、N,N-ジメチルグリシンヒドラジド、N,N-ジメチルプロピオン酸ヒドラジド、ニコチン酸ヒドラジド、イソニコチン酸ヒドラジド等のような、分子内に3級アミノ基を

(4)

特開平6-211969

5

有するアルコール類、フェノール類、チオール類、カルボン酸類、ヒドロジド類等が挙げられる。

【0018】本発明のエポキシ樹脂組成物の保存安定性を更に向上させるため、上記のエポキシ化合物とアミン化合物を付加反応せしめ本発明に用いられる潜在性硬化促進剤を製造する際に、第三成分として分子内に活性水素を2個以上有する活性水素化合物を添加することもできる。このような、活性水素化合物の例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシンノール、ピロガロール、フェノールノボラック樹脂等の多価フェノール類、トリメチロールプロパン等の多価アルコール類、アシビン酸、タル酸等の多価カルボン酸類、1, 2-ジメルカブトエタン、2-メルカブトエタノール、1-メルカブト-3-フェノキシ-2-プロパノール、メルカブト酢酸、アントラニル酸、乳酸等が挙げられる。

【0019】本発明に用いられる潜在性硬化促進剤の製造の際に、表面処理剤として用いられるイソシアネート化合物の代表例を以下に示すがこれらに限定されるものではない。例えば、n-ブチルイソシアネート、イソブロピルイソシアネート、フェニルイソシアネート、ベンジルイソシアネート等のような单官能イソシアネート化合物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネート等の多官能イソシアネート化合物。更には、これらの多官能イソシアネート化合物と活性水素化合物との反応によって得られる、末端イソシアネート基含有化合物等も用いることができ、このような化合物の例としては、トルイレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの反応により得られる末端イソシアネート基を有する付加反応物、トルイレンジイソシアネートとペンタエリスリトールの反応により得られる末端イソシアネート基を有する付加反応物等が挙げられる。

【0020】本発明に用いられる潜在性硬化促進剤の製造の際に、表面処理剤として用いられる酸性物質としては、気体、液体の無機酸又は有機酸があり、その代表例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。例えば、炭酸ガス、亜硫酸ガス、硫酸、塩酸、しゃう酸、リン酸、酢酸、辛酸、プロピオン酸、アシビン酸、カプロン酸、乳酸、コハク酸、酒石酸、セバシン酸、p-トルエンスルホン酸、サリチル酸、ほう酸、タンニン酸、アルギン酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、フェノール、ピロガロール、フェノール樹脂、レゾルシン樹脂等が挙げられる。

6

【0021】本発明に用いられる潜在性硬化促進剤は、上記の(a)エポキシ化合物と(b)アミン化合物、又は(a)エポキシ化合物と(b)アミン化合物と(c)活性水素化合物の各成分を混合し、室温から200°Cの温度において反応させた後、固化、粉碎するか、あるいは、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の溶媒中で反応させ、脱溶媒後、固体分を粉碎することにより容易に得ることができる。更に、これらの潜在性硬化促進剤の表面処理は、メチルエチルケトン、トルエン等の溶媒中もしくは無溶媒で、前記のイソシアネート化合物や酸性化合物と接触させることによって行なうことができる。

【0022】上記の固体分散型アミンアダクト系潜在性硬化促進剤として市販されている代表的な例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。例えば、「アミキュア PN-23」(味の素(株)商品名)、「アミキュア PN-H」(味の素(株)商品名)、「アミキュア MY-24」(味の素(株)商品名)、「ハードナー X-3661S」(エー・シー・アール(株)商品名)、「ハードナー X-3670S」(エー・シー・アール(株)商品名)、「ノバキュア HX-3742」(旭化成(株)商品名)、「ノバキュア HX-3721」(旭化成(株)商品名)等が挙げられる。

【0023】本発明のエポキシ樹脂組成物におけるエポキシ樹脂とポリオール化合物の混合比は、SH当量数/エポキシ当量数比で0.5~1.2であり、固体分散型アミンアダクト系潜在性硬化促進剤の添加量は、エポキシ樹脂100重量部に対して0.1~10重量部である。

【0024】本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて充填剤、着色剤、溶剤、顔料、可焼性付与剤、カップリング剤、酸化防止剤等の各種添加剤を加えることができる。

【0025】添加剤としてイソシアネート基含有化合物を用いた場合、硬化性を著しく損なうことなく接着力を向上させることができる。このようなイソシアネート基含有化合物は特に限定されるものではないが、代表的な例として、n-ブチルイソシアネート、イソブロピルイソシアネート、2-クロロエチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、p-クロロフェニルイソシアネート、ベンジルイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2-エチルフェニルイソシアネート、2, 6-ジメチルフェニルイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネート等が挙げられる。

(5)

特開平6-211969

7

【0026】本発明のエポキシ樹脂組成物におけるインシアネット基含有化合物の添加量は、エポキシ樹脂100重量部に対して0.1～20重量部の範囲である。

【0027】

【実施例】以下に実施例により、本発明をさらに詳しく説明する。

（評価方法）

可使時間：調製したエポキシ樹脂組成物を50ccのガラス製サンプルピンに入れ、25℃で流動性がなくなるまでの時間を目視により計測した。

粘度：JIS K-6833に準じて測定した。

引っ張りせん断接着強度：JIS K-6854に準じて調製した試験片を所定の温度、時間で硬化させ、テンション万能試験機（東洋精機（株）製TENSILON UTM-5T）にて測定した。

測定温度：25℃

引っ張り速度：1mm/min

T型剥離接着強度：JIS K-6854に準じて調製した試験片を所定の温度、時間で硬化させ、テンション万能試験機（オリエンテック（株）製RTM-500）にて測定した。

測定温度：25℃

引っ張り速度：50mm/min

アルカリ金属イオン濃度：炎光分光光度計（日立180-50形）を用い原子吸光法によって定置した。

【0028】（製造例1）チオール系硬化剤「エポメートQX-12」（油化シェル社商品名）100gを1リットルの三角フラスコに入れ、アセトン500mlを加えて溶解させた。この溶液はpH試験紙により強アルカリ性を示した。この溶液に攪拌しながら、濃塩酸を滴下して溶液のpHを弱酸性に調製した後、溶液を減圧留去した。残渣に蒸留水500mlを加え、クロロホルム500mlで3回抽出を行った。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて一晩放置後、硫酸マグネシウムをろ別し、ろ液を減圧濃縮して、精製QX-12を得た。このもののアルカリ金属イオン濃度は、脱アルカリ処理前がK⁺：11.2ppm、Na⁺：1420ppmであったのに対して、脱アルカリ処理後はK⁺：0.5ppm以下、Na⁺：3.2ppmであった。

【0029】（製造例2）「エポメートQX-12」20gを300mlの三角フラスコに入れ、メタノール200mlを加えて溶解させた。この溶液に陽イオン交換

8

樹脂「ダイヤイオンPK216H」（三菱化成（株）製）20gを加えて3時間攪拌した。その後イオン交換樹脂をろ別し、ろ液を減圧濃縮して、精製QX-12を得た。このもののアルカリ金属イオン濃度は、K⁺：2.2ppm、Na⁺：7.9ppmであった。

【0030】（実施例1）ビスフェノールA型エポキシ樹脂「EP828」（油化シェル社商品名）100重量部に「アミキュア PN-H」1重量部を加え室温で混合したものに、製造例1、2で得られた精製QX-12を90重量部加えて室温で混合し、エポキシ樹脂組成物（a）、（b）を得た。組成物（a）、（b）の可使時間は3時間であった。また、組成物（b）の60℃でのゲルタイムは、92.5秒であった。

【0031】（比較例1）ポリチオール化合物として、脱アルカリ処理を行っていない「エポメートQX-12」を用いた他は、実施例1と同様にして、エポキシ樹脂組成物（c）を得た。組成物（c）の可使時間は3分であった。

【0032】（実施例2～5）エポキシ樹脂として「EP828」、ポリチオール化合物として「TMTD」（トリメチロールプロパン トリス（β-チオプロピオネート）、淀化学社商品名、K⁺：<0.5ppm、Na⁺：2.9ppm）、固体分散型アミンアダクト系潜在性硬化促進剤として表1に示すものを用いて、エポキシ樹脂組成物（d）～（g）を調製した。組成物（d）～（g）の特性を表1に示す。

【0033】（比較例2～7）固体分散型アミンアダクト系潜在性硬化促進剤のかわりに、液状の硬化促進剤である「エポメートB-02」（3,9-ビス（3-アミノプロピル）-2,4,8,10-テトラオキサビロ-（5,5）-ウンデカンとブチルグリシルエーテルのアダクト（液状）（油化シェル社商品名））、「2E4MZ」（2-エチル-4-メチルイミダゾール（四国化成商品名））、「DMP-30」（2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール）を用いたほかは、実施例2～5と同様にしてエポキシ樹脂組成物（h）～（m）を調製した。組成物（h）～（m）の特性を表1に示す。液状もしくは可溶性のアミン化合物を促進剤に用いた例と比較し、本発明は可使時間が長く、且つ硬化に要する時間は短いという特徴がある。

【0034】

【表1】

特閏平6-2 11969

| 実験番号 | 主成分 | 1,6-ヘキサゴル | 4,4'-二化合物 | 硬化促進剤/重量割合 | 初期粘度(ボルツ) | 60°C保持(秒) | 80°C保持(秒) | 可燃時間 |
|------|-----|-----------|-----------|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 実施例2 | (d) | EP828/100 | THTP/74 | 7種27 PN-II | /1 | 13.0 | 1398 | 314 7日 |
| 実施例3 | (e) | EP828/100 | THTP/74 | 7種27 MY-24 | /1 | 13.0 | 485 | 144 8時間 |
| 実施例4 | (f) | EP828/100 | THTP/74 | 7種27 HK-3742 | /3 | 13.0 | 1772 | 380 7日 |
| 実施例5 | (g) | EP828/100 | THTP/74 | 7種27 HS-3721 | /1 | 13.0 | 2598 | 666 1日 |
| 比較例2 | (h) | EP828/100 | THTP/74 | トリカーボン酸7種27 | /1 | 13.0 | — | 275 25分 |
| 比較例3 | (i) | EP828/100 | THTP/80 | 四カルボン酸7種27 | /4 | 15.0 | — | 7200 17時間 |
| 比較例4 | (j) | EP828/100 | THTP/60 | 五カルボン酸7種27 | /5 | 15.0 | — | 2478 30分 |
| 比較例5 | (k) | EP828/100 | THTP/60 | 六カルボン酸7種27 B-02 | /10 | 18.0 | — | 3729 4時間 |
| 比較例6 | (l) | EP828/100 | THTP/74 | 2E4M2 | /5 | 14.0 | — | 451 8時間 |
| 比較例7 | (m) | EP828/100 | THTP/74 | DMP-30 | /1 | 13.0 | — | 275 25分 |

【0035】(実施例6)「EP828」100重量部に「アミキュア PN-H」2重量部を加え、室温で混合した後、「TMTD」を加えて脱泡混合し、エポキシ樹脂組成物(11)～(14)を調製した。各組成物の特性

及び各組成物を 80 °C で 20 分硬化した後の硬化物の物性について表 2 に示す。

[00361]

(7)

特開平6-211969

11

12

表 2

| エポキシ組成物 | (n) | (o) | (p) | (q) | (r) |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| EP828 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| TMTP | 74 | 66 | 59 | 52 | 44 |
| アミキュア PN-H | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 80°Cゲルタイム(秒) | 213 | 204 | 184 | 175 | 169 |
| 可使時間 | 3日 | 3日 | 3日 | 4日 | 4日 |
| せん断強度 (kgf/cm ²) | 210 | 209 | 186 | 145 | 76 |
| 剥離強度 (kgf/25mm) | 1.0 | 1.1 | 4.8 | 8.1 | 8.9 |

【0037】(実施例7)「EP828」100重合部に「アミキュア PN-H」3重合部を加え室温で混合した後、「TMTP」74重合部を加え脱泡混合した後、「MR-200」(ジフェニルメタン-4、4'－シイソシアネート：日本ボリウレタン(株)製)を加え*

*で、エポキシ樹脂組成物(s)～(v)を調製した。各組成物の80°Cでのゲルタイム及び80°C20分硬化後のせん断接着力について表3に示す。

【0038】

表 3

| エポキシ組成物 | (s) | (t) | (u) | (v) |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| EP828 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| TMTP | 74 | 74 | 74 | 74 |
| アミキュア PN-H | 3 | 3 | 3 | 3 |
| MR-200 | 0 | 1 | 4 | 10 |
| 80°Cゲルタイム(秒) | 109 | 117 | 123 | 130 |
| せん断強度 (kgf/cm ²) | 210.0 | 215.7 | 230.7 | 255.1 |

【0039】

【発明の効果】本発明のポリチオール系エポキシ樹脂組成物は、比較的に低い加熱温度での硬化性に優れ、強い接着強度を有していることから、接着剤、シーリング剤、注型等の用途に適している。本発明のエポキシ樹脂組成物にイソシアネート基含有化合物を添加することによって、硬化性を著しく損なうことなく更に接着力を向

※上させることができる。また、本発明のエポキシ樹脂組成物は、可使時間が非常に長いため、作業性の向上という面において非常に有用である。更に、余った組成物を使用後保存することも可能ために、使い捨てをしなくてもよくなり、資源の節約、環境の保護という面においても本発明の組成物は非常に有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 平井 清幹
神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 島の
素株式会社中央研究所内

(72)発明者 竹内 光二
神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 島の
素株式会社中央研究所内